

Е. В. Спиридович¹, П. С. Шабуня², С. А. Фатыхова², А. В. Зубарев¹,
Г. В. Лазарук¹, В. Н. Решетников¹

АНАЛИЗ ВТОРИЧНЫХ МЕТАБОЛИТОВ В КОРЕ ВИДОВ РОДА СИРЕНЬ (*SYRINGA* L.), ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ В ЦЕНТРАЛЬНОМ БОТАНИЧЕСКОМ САДУ НАН БЕЛАРУСИ

¹Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

²Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

Впервые с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС), проведено подробное изучение качественного и количественного состава фенольных соединений и иридоидов в экстрактах коры 15 видов (23 таксонов) рода сирень (*Syringa* L.), интродуцированных на территории Центрального ботанического сада НАН Беларуси. Установлено, что во всех изученных видах содержатся вещества, представленные простым фенилпропаноидом (сирингин), лигнанами (пинорезинол-глюкозид и оливил-глюкозид), фенилэтанойдом (гидрокситирозол-гексозид) и иридоидами (олеуропеин, лигстрозид). Показано, что фенилпропаноид сирингин доминирует среди всех выявленных соединений. Содержание всех вторичных метаболитов варьирует в зависимости от вида.

Ключевые слова: сирень, *Syringa* L., фенилпропаноиды, лигнаны, фенилэтанойды, иридоиды, сирингин, пинорезинол-глюкозид, оливил-глюкозид, гидрокситирозол-гексозид, олеуропеин, лигстрозид, ВЭЖХ-МС.

ВВЕДЕНИЕ

Род сирень (*Syringa* L.) относится к семейству Маслинные (*Oleaceae* Lindl). Карл Линней в 1753 г. описал два вида сирени: *S. vulgaris* L. и *S. persica* L. Однако до XIX в. не было известно происхождение ни одного из видов сирени. По разным источникам род сирень (*Syringa* L.) насчитывает от 22 до 40 видов. В течение последних десятилетий систематика рода претерпела ряд изменений. Применяя новый молекулярно-генетический подход к исследованию систематики рода, удалось придать ей естественность и простоту. Ныне род включает таксоны в ранге шести секций: *Syringa*, *Pinnatifoliae*, *Ligustrae*, *Ligustrina*, *Pubescentes*, *Villosae* [1]. Большинство видов выделенных секций происходят из восточной Азии. Более 20 видов произрастает на территории Китая, из них 18 видов – эндемики, распространенные в западной гористой части Китая, провинциях Сычуань, Юньнань и других регионах Северо-Западного Китая. Два вида, *S. vulgaris* и *S. josikaea*, родом из юго-восточной Европы – Балкано-Карпатский район, еще два вида сирени – из Гималайского района естественного произрастания [2]. Многие из видов рода *Syringa* L. имеют высокую де-

коративность и применяются в озеленении, однако сирень известна и своими лекарственными свойствами. Биохимические исследования представителей этого рода позволили идентифицировать в листьях, цветках, коре более 140 ценных продуктов вторичного метаболизма: фенольные соединения, монотерпеновые соединения (иридоиды) и др. [3]. Иридоиды являются одной из наиболее важных групп природных соединений, обнаруживаются у всех представителей рода *Syringa* L. и предложены как фитомаркеры этого семейства [4]. Из коры *Syringa vulgaris* выделены следующие фенольные вещества: циннамилгликозид сирингин, актеозид и фортиазид (фенилпропаноиды), ларицирезинол-4-О-Р-В-глюкопиранозид (лигнан), салидрозид, тирозол и гидрокситирозол (производные фенилэтилового спирта) [5–7]. Определенный интерес представляют так называемые О-ацилгликозиды фенилпропаноидов на основе фенилэтанойдов (актеозид и др.), обладающие антимикробной активностью. В сырье содержатся также флавоноиды (кемпферол, астрагалин) и кумарины (скополетин) [6]. Высокие концентрации лигнанов присутствуют в стеблях и корнях *S. pinnatifolia* var. *Alashanensis*, что объясняет жесткость стеблей изучаемого

вида [8, 9]. Экстракты коры, листьев, цветков растений рода *Syringa* L. используются в медицине, т.к. обладают широким спектром биологической активности [3–10].

Особенности накопления вторичных метаболитов в интактных растениях различных видов рода *Syringa* L. достаточно многочисленны, но неоднозначны. В большинстве случаев эти результаты получены при исследовании состава вторичных метаболитов в видах, выращенных в Китае, т.е. в географических, климатических и экологических условиях, характерных для естественных ареалов распространения отдельных видов этого растения [11–13]. С другой стороны, проводилось изучение вида *S. vulgaris* как в культуре *in vivo* [5–9], так и в культуре *in vitro* [14, 15]. Между тем, особенности качественного и количественного состава вторичных метаболитов большинства видов рода сирень, выращенных в нетипичных для этих видов условиях, например в Беларуси, исследованы пока недостаточно. Таким образом, работы по изучению вторичных метаболитов в 15 видах рода сирень, интродуцированных в новую экологическую обстановку, являются актуальными.

Целью настоящей работы является детальное изучение с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС), качественного и количественного состава основных иридоидов, лигнанов, фенилпропаноидов и этаноидов в спиртовых экстрактах коры растений рода *Syringa* L., выращенных в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси (ЦБС НАН Беларуси).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования – 23 таксона видовой коллекции сирени Центрального ботанического сада НАН Беларуси (таблица 1).

Заготовка растительного материала. Кору снимали с участка побегов третьего года вегетации, резали на фрагменты 10–20 мм и высушивали до состояния ломкости в хорошо проветриваемом помещении при температуре 24–28°C. [16]. Полученный материал хранили в закрытых стеклянных емкостях не более 2 месяцев.

Экстракция растительного материала и подготовка проб для анализа. Эк-

тракцию производили непосредственно перед анализом: 0,5 г растительного сырья помещали в колбу объемом 150 мл и прибавляли 6 мл 70% спирта, после чего колбу присоединяли к обратному холодильнику и нагревали на кипящей водяной бане в течение 30 минут. Полученные экстракты охлаждали до комнатной температуры, фильтровали, доводили объем фильтрата 70%-ым спиртом до 12,5 мл и хранили при температуре 4°C без доступа света [17].

ВЭЖХ-МС (качественный анализ). Разделение компонентов спиртового экстракта коры сирени проводили на колонке Zorbax Eclipse XDB C18 (4,6 x 50 мм; 1,8 мкм) при температуре +30°C на жидкостном хроматографе Agilent 1200. Подвижная фаза: А – 0,15 об. % водный раствор уксусной кислоты и В – 100% ацетонитрил; градиентный режим элюирования от 5% до 80% фазы В за 15 минут при скорости потока 0,5 мл/мин. Детектор – tandemный масс-спектрометр Agilent 6410 (тройной квадруполь), оснащенный источником ионизации электрораспылением. Параметры работы детектора: температура осушающего газа +350°C; скорость потока осушающего газа 8 л/мин; давление на распылителе 30 psi; напряжение на капилляре 4000 вольт. Для качественного анализа соединений использовали режим общего сканирования в режиме генерации положительных и/или отрицательных ионов в диапазоне 100–1500 m/z при разных значениях напряжения на фрагменторе (90, 135, 200 V).

ВЭЖХ (количественный анализ). В работе использовали хроматограф Agilent 1200 с диодно-матричным детектором. Хроматографическое разделение компонентов проб проводили в тех же условиях, что указаны выше. Температура в автосамплере составляла +15°C, объем инъекции – 2 мкл. Детекция при длине волны 270 нм. Для построения калибровочной кривой использовали стандарт сиринагина (Eleutheroside B, Fluka 90974-10mg, ≥98%). Растворы сравнения готовили путем последовательного разведения stock-раствора стандарта (1 мг/мл) метанолом в диапазоне концентраций от 0,1 до 1 мг/мл. Линейность методики в данных пределах подтверждена коэффициентом корреляции (более 0,99). Расчет содержания всех анализируемых веществ проводили в пересчете на сиригин.

Таблица 1. – Список таксонов видовой коллекции ЦБС НАН Беларуси

	Таксон	Происхождение, год	Условный № образца
Секция Волосистые (<i>Villosae</i> C.K.Schneid.)			
1	Сирень Вольфа (<i>S. villosa</i> ssp. <i>wolfii</i> (C.K.Schneid.) Jin Y.Chen & D.Y.Hong.)	Россия, 1951	4
2		Эстония, 1949	9
3	Сирень волосистая (<i>S. villosa</i> Vahl)	Бельгия, 1949	7
4		Финляндия, 1950	8
5		неизвестно, 1935	12
6	Сирень гималайская (<i>S. emodi</i> Wall. ex Royle)	Румыния, 1936	11
7	Сирень Комарова (<i>S. komarowii</i> C.K.Schneid.)	Россия, 1957	19
8	Сирень венгерская (<i>S. josikaea</i> J. Jacq. ex Rchb.f.)	Россия, 1986	28
9		Россия, 1950	30
10		Россия, 1948	31
Секция Трескуны (<i>Ligustrina</i> (Rupr.) K.Koch)			
11	Сирень амурская (<i>S. reticulata</i> ssp. <i>amurensis</i> (Rupr.) P.S.Green & M.C.Chang)	Италия, 1935	10
12		Венгрия, 1937	14
13		Украина, 1951	15
14	Сирень пекинская (<i>S. reticulata</i> ssp. <i>pekinensis</i> (Rupr.) P.S.Green & M.C.Chang)	неизвестно	25
15		неизвестно	35
16	Сирень сетчатая (<i>S. reticulata</i> (Blume) H.Hara)	неизвестно	36
Секция Пушистые (<i>Pubescentes</i> C.K.Schneid.)			
17	Сирень юньнаньская (<i>S. tomentella</i> ssp. <i>yunnanensis</i> (Franch.) Jin Y.Chen & D.Y.Hong)	Нидерланды, 1951	6
18	Сирень Звегинцова (<i>S. tomentella</i> ssp. <i>sweginzowii</i> (Koehne & Lingelsh.) Jin Y.Chen & D.Y.Hong)	Польша, 1938	17
19	Сирень тонковолосистая (<i>S. tomentella</i> Bureau & Franch.)	неизвестно, 1936	20
20	Сирень пушистая (<i>S. pubescentes</i> Turcz.)	неизвестно	34
Подрод сирень (<i>Syringa</i>), секция Сирени настоящие (<i>Syringa</i>)			
21	Сирень широколистная (<i>S. oblata</i> Lindl.)	Казахстан, 1963	24
22	Сирень обыкновенная (<i>S. vulgaris</i> L.)	неизвестно	32
23		неизвестно, 1937	33

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные аналитические работы позволили впервые получить комплексные биохимические данные по содержанию вторичных метаболитов для 23 таксонов рода *Syringa* L. коллекции ЦБС НАН Беларуси, из которых ранее не были изучены следующие 10 видов: *Syringa villosa* subsp. *wolfii*, *Syringa josikaea*, *Syringa villosa* Vahl, *Syringa emodi*, *Syringa rhodopea* L., *Syringa reticulata* subsp. *pekinensis*, *Syringa reticulata* subsp. *amurensis*, *Syringa tomentella*., *Syringa tomentella* subsp. *sweginzowii*, *Syringa tomentella* subsp. *yunnanensis*.

На первом этапе работы методом ВЭЖХ был проведен скрининг коллекции сирени ЦБС НАН Беларуси для выявления таксонов, являющихся максимальными продуцентами сирингина, который имеет адаптогенное и иммуностимулирующее действия [18]. При

анализе хроматограмм спиртовых экстрактов коры были отобраны образцы 4-х видов: сирень Комарова (*S. komarowii* C.K.Schneid.), пекинская (*S. reticulata* ssp. *pekinensis* (Rupr.) P.S.Green & M.C.Chang), волосистая (*S. villosa* Vahl) и обыкновенная (*S. vulgaris* L.), имеющие характерные, отличающиеся друг от друга ВЭЖХ-профили при $\lambda = 270$ нм. Эти образцы использовали для идентификации основных веществ экстрактов методом ВЭЖХ-МС.

Во всех отобранных образцах помимо сирингина для идентификации были выбраны пять основных пиков. В целях надежного определения молекулярных масс веществ и их структуры были записаны масс-спектры в режиме генерации отрицательных и положительных ионов при трех энергиях фрагментации (90, 135, 200В). При анализе фрагментов в полученных масс-спектрах для пяти основных пиков и

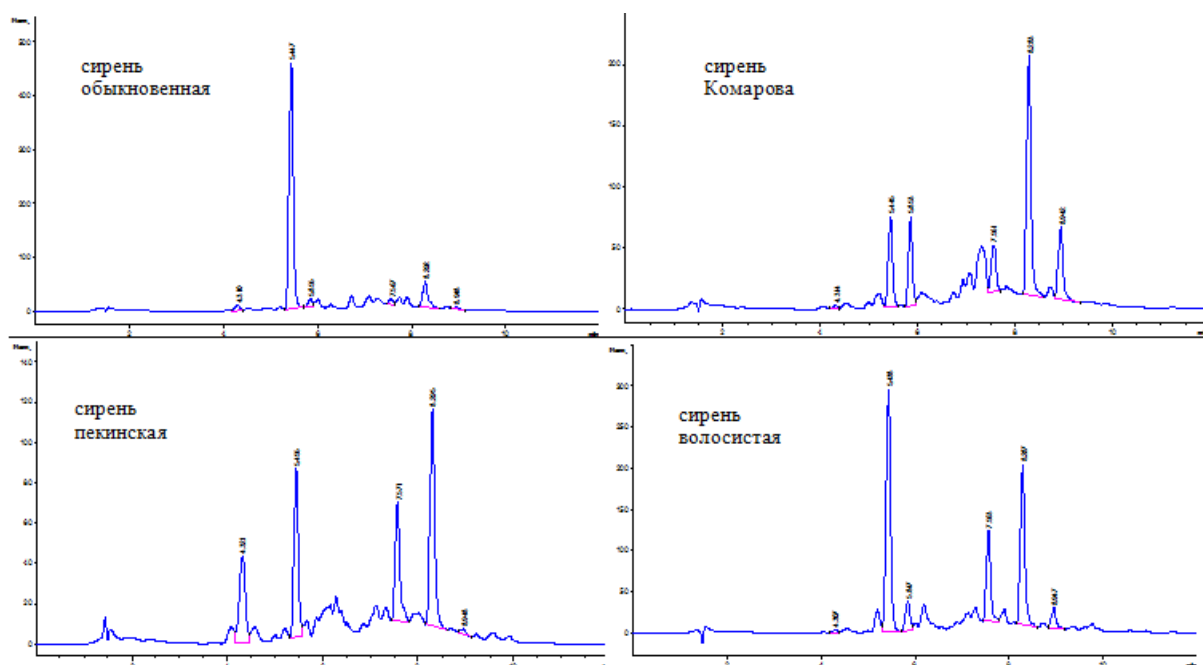
сравнении данных с литературой [3, 19, 20] были идентифицированы следующие вещества: гидрокситирозол-гексозид, оливил-глюкозид, пинорезинол-глюкозид, олеуропеин и лигistroзид. Полученные результаты представлены на рисунке 1 и в таблице 2.

Надо отметить, что все вещества при ионизации электрораспылением в режиме генерации положительных ионов имели сложный масс-спектр с большим количеством катионированных и кластерных ионов. Схожие по типу фрагментации масс-спектры наблюдались для оливил-глюкозида, олеуропеина и лигistroзида. На рисунке 2А представлен положительный масс-спектр олеуропеина, в котором присутствуют катионированный ион $[M+Na]^+$ с m/z 563 и кластерные ионы $[3M+H_2O+Na]^{2+}$ с m/z 830,4; $[4M+H_2O+Na]^{2+}$ с m/z 1100,5; $[5M+H_2O+Na]^{2+}$ с m/z 1370,7. В режиме генерации отрицательных ионов в масс-спектрах наблюдаются ионы $[M-H]^-$ с m/z 539,2; $[M-\text{глюкоза (162)}]^-$ с m/z 377,1; $[M-\text{глюкоза (162)}-C_4H_6O]^-$ с m/z 307 (рисунок 2Б). Полученные данные соответствуют представленному в [2] MS/MS спектру олеуропеина.

В положительных масс-спектрах лигistroзида присутствует основной ион $[M+Na]^+$ с m/z 547 и кластерные ионы

$[3M+H_2O+Na]^{2+}$ с m/z 806,4; $[4M+H_2O+Na]^{2+}$ с m/z 1068,5; $[5M+H_2O+Na]^{2+}$ с m/z 1330,9. Шаг между этими ионами составляет 262, что равно молекулярной массе лигistroзида, деленной на 2. В режиме генерации отрицательных ионов в масс-спектрах присутствуют фрагменты $[M-H]^-$ с m/z 523,2; $[M-\text{глюкоза (162)}]^-$ с m/z 361,1; $[M-\text{глюкоза (162)}-C_4H_6O]^-$ с m/z 291,1; $[2M-H]^-$ с m/z 1047,3. Полученные данные о фрагментации согласуются с данными [19] о масс-спектре лигistroзида.

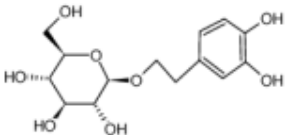
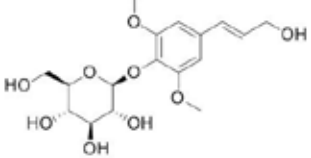
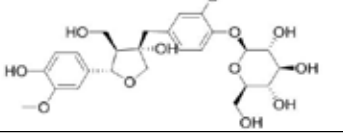
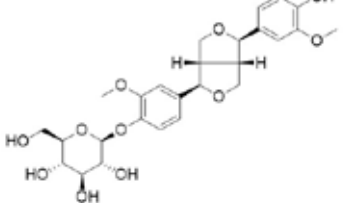
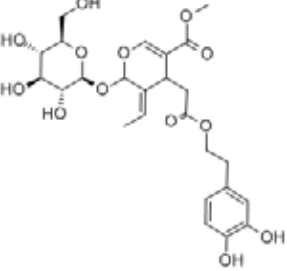
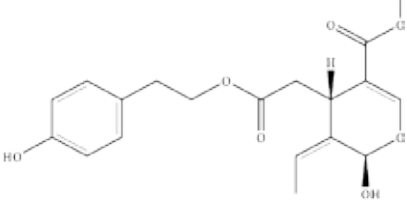
В масс-спектрах оливил-глюкозида, полученных в режиме генерации положительных ионов, наблюдается основной ион $[M+Na]^+$ с m/z 561 и кластерные ионы $[3M+H_2O+Na]^{2+}$ с m/z 827,4; $[4M+H_2O+Na]^{2+}$ с m/z 1096,5; $[5M+H_2O+Na]^{2+}$ с m/z 1365,7. Шаг между этими ионами составляет 269, что равно молекулярной массе, деленной на 2. В режиме генерации отрицательных ионов присутствуют ионы $[M-H]^-$ с m/z 537,2; $[M-\text{Ацетат } -H]^-$ с m/z 597,7 (уксусная кислота присутствует в фазе А); $[M-\text{глюкоза (162)}]^-$ с m/z 375,2. Полученные данные об осколочных ионах в масс-спектрах в различных условиях ионизации, соответствуют представленному в [19] MS/MS спектру оливил-глюкозида.



Интегрированные пики соответствуют соединениям: гидрокситирозол-гексозид (RT 4,3 мин), синрингин (RT 5,4 мин), оливил-глюкозид (RT 5,8 мин), пинорезинол-глюкозид (RT 7,5 мин), олеуропеин (RT 8,2 мин), 6 – лигistroзид (RT 8,9 мин).

Рисунок 1. – УФ-хроматограммы ($\lambda = 270\text{nm}$) спиртовых экстрактов коры сирени различных видов, выращенной в ЦБС НАН Беларуси

Таблица 2. – Основные характеристики идентифицированных соединений спиртовых экстрактов коры сирени, выращенной в ЦБС НАН Беларуси

$t_{R,1}$ мин.	Название	Молекулярная формула	Молекулярная масса, Да
4,3	гидрокситирозол-гексозид		316,3
5,4	сирингин		372,4
5,8	оливил-глюкозид		538,5
7,5	пинорезинол-глюкозид		520,5
8,2	олеуропеин		540,5
8,9	лигistroзид		524,5

Гидрокситирозол-гексозид и пинорезинол не имели характерных масс-спектров в режиме генерации положительных ионов. При этом в режиме генерации отрицательных ионов давали масс-спектры с основным ионом $[M-H]^-$ и фрагментами, которые соответствовали литературным данным [3, 19, 20]. В масс-спектре гидрокситирозол-гексозид присутствовали ионы $[M-H]^-$ с m/z 315,1; $[2M-H]^-$ с m/z 631,2; в то время как при большой энергии фрагментации (200 вольт) появлялись характерные фрагменты $[M-глюкоза (162)]^-$ с m/z 153

и фрагмент с m/z 135, как описано в [3]. В масс-спектре пинорезинол-гексозид присутствовали ионы $[M-H]^-$ с m/z 519,2 и $[M-глюкоза (162)]^-$ с m/z 357,1.

Результаты определения количественного содержания основных фенольных соединений (сирингин, пинорезинол-глюкозид и оливил-глюкозид, гидрокситирозол-гексозид) и иридоидов в коре растений рода *Syringa* L., растущих на территории ЦБС НАН Беларуси, представлены в таблице 3 и на рисунках 3 и 4. Полученные данные хорошо коррелируют с данными литературы [3–12].

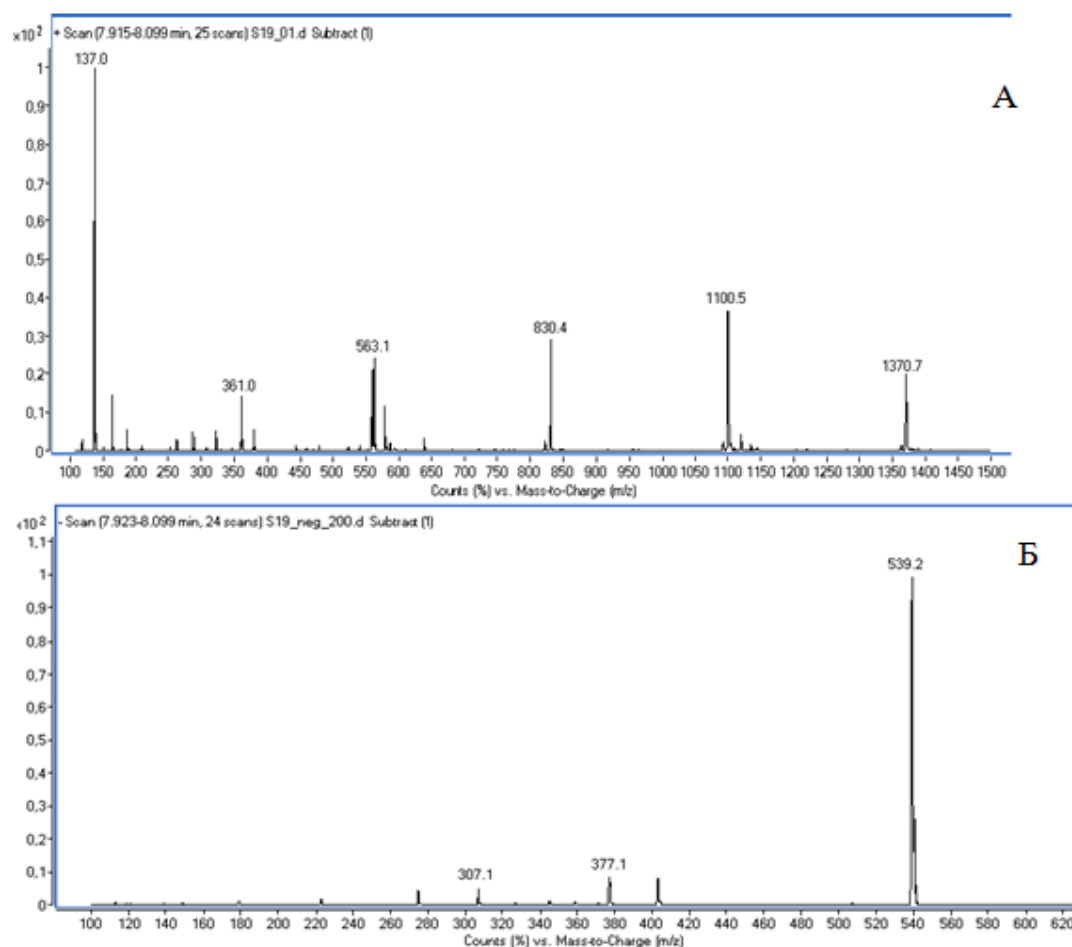


Рисунок 2. – Масс-спектры олеуропеина, полученные в режиме генерации положительных (А) и отрицательных (Б) ионов

При анализе количественного содержания фенольных соединений в спиртовых экстрактах коры 23 таксонов сирени было отмечено высокое содержание 4-О-β-D-глюкопиранозилсинапового спирта – сирингина. Хроматографический анализ показал, что среди фенольных соединений сирингин является доминирующим во всех видах сирени и его содержание выражается в мг/г сухой коры, тогда как содержание остальных веществ – в мкг/г сухой коры. Содержание сирингина в образцах колеблется в пределах от 0,55 до 15,33 мг/г сухой коры: минимальное значение определено у образца 20 (*Syringa tomentella* Bureau & Franch.) из секции Сирень пушистая, а максимальное – у образца 36 вида сирень сетчатая (*S. reticulata* (Blume) H.Naga) из секции Трескуны (таблица 3). В предыдущих работах на основе данных о процентном содержании сирингина, а также сухого вещества в коре и доле коры по отношению к древесине

была вычислена комплексная продуктивность изученных таксонов как потенциальных источников получения фармакологически ценного сырья коры сирени [18]. В работах самарских ученых также обоснована целесообразность использования стандартизации препаратов коры сирени по сирингину и другим веществам фенолпропаноидной природы [5–7].

По литературным данным, группа фенолэтаноидов обнаружена в растительном материале видов *S. reticulata*, *S. vulgaris*, *S. pubescens*, *S. oblata* var. *alba*, *S. reticulata* var. *mandshurica*, *S. afghanica*, и *S. komarowii* [3]. В наших исследованиях из фенолэтаноидов был обнаружен гидрокситирозол-гексозид. Его содержание в изученных образцах сирени было относительно невысоким и сравнимым с его присутствием в экстрактах сирени обыкновенной, как описано в [6].

Можно отметить, что большинство изученных образцов из секции Трескуны ха-

рактируются высоким содержанием гидрокситирозол-гексозида: 132,55–305,27 мкг/г сухой коры. В то же время в экстракте коры одного из представителей этой секции (образец 10) гидрокситирозол-гексозид не был обнаружен. Минимальные количества гидрокситирозол-гексозида характерны для образцов 34 и 6 из секции *S. pubescens* Turcz. (сирень пушистая), хотя в экстракте коры растений одного из видов этой секции (образец 20) содержание данного фенолэтаноида было относительно высоким – 138,43 мкг/г сухой коры.

Лигнаны образуют еще одну группу фенольных соединений, преобладающих в составе экстрактов, полученных из коры растений рода *Syringa*. По литера-

турным данным, эти соединения широко представлены у таких видов, как *S. komarovii*, *S. pubescens*, *S. reticulata*, *S. velutina*, *S. patula*, *S. vulgaris*, *S. pinnatifolia* var. *alashanensis* и *S. reticulata* var. *mandshurica*. В настоящее время определено и описано 34 простых и гликозилированных лигнана, 7 из них – в коре сирени. Соединения группы лигнанов обладают различными биологическими активностями (цитотоксической, антигипертензивной, противовоспалительной и антиоксидантной) [3].

В коре всех видов сирени, произрастающих в ЦБС НАН Беларуси, были обнаружены лигнаны, представленные пинорезинол-глюкозидом и оливил-глюкозидом.

Таблица 3. – Содержание основных фенольных соединений в коре 23 таксонов рода *Syringa* L. коллекции ЦБС НАН Беларуси

	Условный № образца	Содержание синрингина, мг/г сухой коры	Содержание гидрокситирозол-гексозида, мкг/г сухой коры в пересчете на синрингин	Содержание пинорезинол-глюкозида, мкг/г сухой коры в пересчете на синрингин	Содержание оливил-глюкозида, мкг/г сухой коры в пересчете на синрингин
Секция Волосистые (<i>Villosae</i> C.K.Schneid.)	4	7,73	42,38	1175,50	348,25
	7	6,67	196,83	1063,00	365,50
	8	10,42	72,48	911,50	536,50
	9	10,50	84,40	2870,00	825,25
	11	1,51	77,70	157,23	105,70
	12	4,81	–	1305,00	694,75
	19	1,31	19,39	446,75	641,75
	28	14,51	98,10	2252,33	784,585
	30	4,90	121,37	729,39	354,81
	31	6,17	85,29	1553,14	376,02
Секция Пушистые (<i>Pubescentes</i> C.K.Schneid.)	6	1,28	14,79	184,98	59,00
	17	1,44	47,50	519,75	598,50
	20	0,55	138,43	354,00	437,50
	34	8,45	12,03	230,53	344,43
Секция Трескуны (<i>Ligustrina</i> (Rupr.) K.Koch)	10	4,06	–	721,75	3,73
	14	7,03	132,73	483,75	272,75
	15	6,60	132,55	575,50	82,63
	25	1,39	87,43	674,35	90,40
	35	1,10	148,03	288,83	73,65
	36	15,33	305,27	642,17	221,43
Секция Сирени настоящие (<i>Syringa</i>)	24	6,59	59,53	290,00	369,50
	32	9,18	83,58	333,26	–
	33	4,57	66,89	186,16	276,40

Изученные виды секции Сирени волосистые характеризовались максимальным накоплением пинорезинол-глюкозида, за исключением образца 11 (рисунок 3, таблица 3, номера образцов в названии). Так, в образцах 9 (*Syringa villosa* subsp. *wolfii*) и 28 (*Syringa josikaea*) содержание пинорезинол-глюкозида составило 2870,0 и

2252,33 мкг/г сухой коры соответственно. При этом содержание оливил-глюкозида в коре этих видов было также выше среднего по сравнению с другими секциями. Следует отметить, что представители секций Волосистые сирени и Трескуны характеризовались более высоким содержанием пинорезинол-глюкозида по сравнению с



Рисунок 3. – Содержание гидрокситирозил-гексозида, пинорезинол-глюкозида и оливил-глюкозида у различных видов сирени, мкг/г сухой коры в пересчете на сирингин

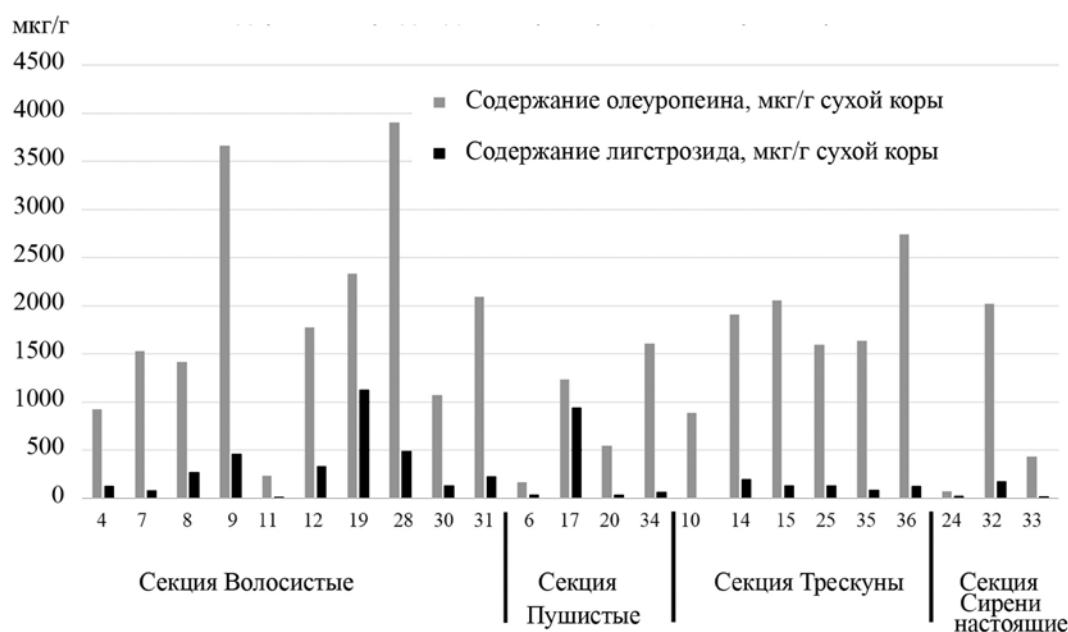


Рисунок 4. – Содержание иридоидов в коре сирени, мкг/г сухой коры в пересчете на сирингин

оливил-глюкозидом, тогда как в большинстве образцов из секций Пушистых и Настоящих сиреней это соотношение было обратным.

Для коры растений рода сирень характерны также иридоиды – группа монотерпеновых соединений, которые имеют в своей структуре частично гидрированную циклопентанпирановую систему. Большинство иридоидов коры представлено в форме гликозидов с присоединенными остатками глюкозы и галактозы.

Иридоиды растений рода *Syringa* L. часто модифицированы с присоединением остатков органических кислот или фенольных фрагментов и обладают антигипертензивной и антиоксидантной активностью [3–5]. На сегодняшний день определено и описано 46 иридоидов, 8 из них обнаружено в коре [3]. Среди иридоидов, представленных в растениях рода *Syringa*, секоиридоиды являются наиболее распространенными. В высокой концентрации они присутствовали в листьях *S. vulgaris*, *S. pubescens*, *S. afghanica*, *S. reticulata* и *S. velutina* и коре *S. vulgaris* и *S. reticulata* и низких концентрациях в цветках *S. pubescens*, семенах и семенной кожуре *S. oblata*. Такое распределение секоиридоидов в растениях сирени может быть связано с тем, что иридоиды вырабатываются в растениях главным образом для защиты от патогенных организмов и поедания животными.

В коре всех видов сирени коллекции ЦБС обнаружены два секоиридоида – олеуропеин и лигстрозид. Во всех проанализированных экстрактах олеуропеина содержалось намного больше, чем лигстрозид (рисунок 4). Лишь в образцах 19 и 17 количество лигстрозидов было значительным и составило 1124,75 и 942,0 мкг/г сухой коры соответственно. Ряд видов сирени отличался высоким содержанием олеуропеина: почти все представители секции Трескуны, а также образцы 28 (*Syringa josikaea*) и 9 (*Syringa villosa* subsp. *wolfii*) из секции Волосистые сирени, для которых была отмечена максимальная концентрация олеуропеина, – 3902,6 и 3662,5 мкг/г сухой коры соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучен качественный и количественный состав основных вторичных

метаболитов в коре растений 23 таксонов рода сирень, интродуцированных в условиях Республики Беларусь. Установлено, что для изученных видов характерно присутствие следующих веществ: простого фенолпропаноида сирингина, лигнанов пинорезинол-глюкозида и оливил-глюкозида, фенолэтаноида гидрокситирозол-гексозида, иридоидов олеуропеина и лигстрозидов. Количественное содержание обнаруженных соединений в коре растений рода сирень *Syringa* L., выращенных в коллекционных фондах ЦБС НАН Беларуси, варьирует в зависимости от вида.

Авторы выражают признательность И. М. Гарановичу, С. Е. Булыко, В. Г. Гринкевичу за помощь и содействие в исследованиях.

SUMMARY

E. V. Spiridovich, P. S. Shabunya,
S. A. Fatykhava, A. V. Zubarev,
G. V. Lazaruk, V. N. Reshetnikov
ANALYSIS OF SECONDARY
METABOLITES IN THE BARK OF LILAC
SPECIES (*SYRINGA* L.) INTRODUCED
IN THE CENTRAL BOTANICAL
GARDEN OF THE NAS OF BELARUS

For the first time a detailed study of the qualitative and quantitative composition of the phenolic compounds and iridoids in the extracts of the bark of 15 species (23 taxons) of lilac species (*Syringa* L.) introduced on the territory of the Central Botanical Garden of the NAS of Belarus has been carried out with the help of high-performance liquid chromatography combined with mass spectrometry (HPLC-MS). It has been stated that all the studied species contain the substances represented by simple phenylpropanoid (syringin), lignans (pinoresinol-glucoside and olivil-glucoside), phenylethanoid (hydroxytyrosol-hexoside) and iridoids (oleuropein, ligstroside). It has been shown that phenylpropanoid syringin dominates among all the compounds identified. The composition of all the secondary metabolites varies depending on the species.

Keywords: lilac, *Syringa*, phenylpropanoids, lignans, phenylethanoids, iridoids, syringin, pinoresinol-glucoside, olivil-glucoside, hydroxytyrosol-hexoside, oleuropein, ligstroside, HPLC-MS.

ЛИТЕРАТУРА

1. Phylogenetics and Diversification of *Syringa* Inferred from Nuclear and Plastid DNA Sequences / J. Li [et al.] // *Castanea*. – 2012. – Vol. 77, № 1. – P. 82–88.
2. Kim, K. J. A chloroplast DNA phylogeny of lilacs (*Syringa*, Oleaceae): plastome groups show a strong correlation with crossing groups / K. J. Kim, R. K. Jansen // *Am. J. Bot.* – 1998. – Т. 85, № 9. – С. 1338–1351.
3. Phytochemical and pharmacological progress on the genus *Syringa* / G. Su [et al.] // *Chemistry Central Journal*. – 2015. – Vol. 9, № 1. – P. 2.
4. Jensen, S. R. Chemotaxonomy of the Oleaceae: iridoids as taxonomic markers / S. R. Jensen, H. Franzky, E. Wallander // *Phytochemistry*. – 2002. – Т. 60, № 3. – С. 213–231.
5. Kurkin, V. A. Phenylpropanoids from medicinal plants: distribution, classification, structural analysis, and biological activity / V. A. Kurkin // *Chem Nat Compd.* – 2003. – Т. 39. – P. 123–53.
6. Климова, И. Ю. Аналитические и технологические исследования по разработке новых препаратов на основе коры сирени обыкновенной : дис. ... канд. биол. наук : 15.00.25 / И. Ю. Климова. – Самара, 2003. – 163 л.
7. Авдеева, Е. В. Лекарственные растения, содержащие фенилпропаноиды, как источник получения гепатопротекторных и иммуномодулирующих препаратов : дис. ... док. биол. наук : 15.00.02 / Е. В. Авдеева. – Пятигорск, 2007. – 288 л.
8. Chemical constituents from *Syringa pinnatifolia* / X. J. Zeng [et al.] // *Chin Tradit Herbal Drugs*. – 2013. – Т. 7. – С. 1721–1725.
9. Lignans from *Syringa pinnatifolia* Hemsl. Var. *alashanensis* / W.-L.-J. Ao [et al.] // *Journal of Asian Natural Products Research*. – 2012. – Vol. 14, № 4. – P. 396–400.
10. Kurkin, V. A. Phenylpropanoids as the biologically active compounds of the medicinal plants and phytopharmaceuticals / V. A. Kurkin // *Advances in Biological Chemistry*. – 2013. – Т. 3. – № 1. – P. 26.
11. Chemical constituents from *Syringa pubescens* Turcz / R.-X. Deng [et al.] // *Biochemical Systematics and Ecology*. – 2010. – Vol. 38, № 4. – P. 813–815.
12. Secoiridoid glucosides and related compounds from *Syringa reticulata* and their antioxidant activities / X. Bi [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2011. – Vol. 21, № 21. – P. 6426–6429.
13. Structure and cytotoxic activity of enzymatic hydrolysis products of secoiridoid glucosides, isoligustroside and isooleuropein / M. Kikuchi [et al.] // *Chem Biodivers.* – 2011. – 8:651–7.
14. Любаковская, Л. А. Закономерности динамики роста каллуса листового происхождения сирени, культивируемого на морфогенных средах / Л. А. Любаковская, Г. Д. Коробов, В. Н. Решетников // *Вестник ВГМУ*. – 2009. – Т. 8, №1. – С. 96–104.
15. Яковлева, О. А. Фенольные соединения *Syringa vulgaris* L., культивируемой *in vivo* и *in vitro* : дис. ... канд. биол. наук : 03.01.05 / О. А. Яковлева. – Минск, 2011. – 212 л.
16. Фармакогнозия: учеб. пособие / В. В. Карпук. – Минск : БГУ, 2011. – 340 с.
17. Методы биохимического исследования растений / А. И. Ермаков [и др.] – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Агропромиздат. Ленинградское отд-ние, 1987. – 430 с.
18. Селекционная оценка содержания сирингина у представителей рода сирень (*Syringa* L.) в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси / Е. В. Спиридович [и др.] // *Доклады НАН Беларуси*. – 2017. – Т. 61, № 6. – С. 80–88.
19. HPLC-DAD-ESI-MS study of phenolic compounds in ash (*Fraxinus excelsior* L. and *F. americana* L.) heartwood. Effect of toasting intensity at cooperage / M. Sanz [et al.] // *Journal of Mass Spectrometry*. – 2012. – Т. 47. – №. 7. – С. 905–918.
20. Characterization of antioxidant phenolics in *Syringa vulgaris* L. flowers and fruits by HPLC-DAD-ESI-MS: Antioxidant phenolics in *Syringa vulgaris* flowers and fruits / G. Tóth [et al.] // *Biomedical Chromatography*. – 2016. – Vol. 30, № 6. – P. 923–932.

Адрес для корреспонденции:

220012, г. Минск,
ул. Сурганова, 2 в,
Центральный ботанический сад
НАН Беларуси,
тел.: +375172841473,
e-mail: e.spiridovich@cbg.org.by,
v.reshetnikov@cbg.org.by,
Спиридович Е.В.

Поступила 17.12.2018 г.